BEITRÄGE ZUR KENNTNIS

DER

GERBSTOFFE DER ALGAROBILLA UND MYROBALANEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VON

GEORG ZÖLFFEL

AUS WOHLAU (SCHLESIEN).

BERLIN 1891.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGS-ANSTALT,
WILHELM-STRASSE No. 32.

DEM

ANDENKEN SEINES TEUREN VATERS

UND

SEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0236

A. Algarobilla.

Unter dem Namen Algarobilla (*Algarobito*, *Algarobo*) kommen seit einiger Zeit die Früchte mehrerer chilenischer Caesalpiniaceen auf den europäischen Markt, die infolge ihres Gerbstoffgehaltes in ihrer Heimat zum Gerben und zur Schwarzfärberei verwendet werden, und deren Nutzbarmachung in neuerer Zeit, auch in Europa, vielfach versucht wird.

Vorwiegend sind es die Hülsenfrüchte der *Caesalpinia brevifolia Benth.* (*syn. Balsamocarpon brevifolium Clos.*[1]), die vermöge ihres reichlichen Gerbstoffgehaltes die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt haben. Dieselben haben eine Länge bis zu 5 cm, bei 1 bis 1,5 cm Dicke, sie sind walzenförmig, an der Naht und am Rücken öfters eingebogen, von gelber bis brauner, oft stellenweise zinnoberroter Farbe. Die Früchte enthalten bis zu 6, meistens jedoch nur 3 bis 4 braune, plattgedrückte Samen. Die Stammpflanze ist in Claudis Gay's Historia fisica y politica de Chile Botanica, Tomo II genauer beschrieben, und in dessen Atlas, Tafel XX, abgebildet.

Obschon bereits eine Reihe von Abhandlungen[2] pharmakognostisch-botanischer Natur vorliegen, so waren doch chemische Untersuchungen des in dem Parenchym der Früchte lagernden Gerbstoffs bisher nicht vorhanden. Ich habe es daher auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. E. Schmidt unternommen, diesen Gerbstoff zu studieren, seine Zusammensetzung und Spaltungsprodukte zu ermitteln, sowie seine etwaigen Beziehungen zu anderen bis jetzt bekannten Stoffen dieser Art aufzuklären.

---

[1] Früher auch von Inga Marthae Sprengel abgeleitet.

[2] F. F. Hanauseck, Zeitschr. des Allg. österr. Apoth.-Ver. 1879, No. 11. — R. Godefroy, ebendaselbst 1879, No. 9. — Flückiger, Just's Bot. Jahresber. 1880, 760. — Hartwich, Archiv d. Pharm. 1880, 281.

Bei den vorliegenden Untersuchungen mufste ich mich in der Hauptsache darauf beschränken, die bekannten Methoden der Gerbstoffuntersuchung, welche durch Löwe[1] eine schätzenswerte Bereicherung erfahren haben, mit geringen Abweichungen zur Anwendung zu bringen, um dann zum Schlufs die durch die Sachlage notwendig gewordene Trennung zweier Gerbstoffe zu versuchen und durchzuführen.

Arbeiten, auf die im Laufe dieser Abhandlung noch Bezug genommen werden wird, sind die von Günther[2] über Dividivi, Myrobalanen und Sumach, und von Löwe,[3] über den Gerbstoff der erstgenannten beiden Früchte.

Über die chemische Natur des Gerbstoffs der Algarobilla (von *al garub*, eine Schote, arabisch) genannten Hülsenfrucht, liegen, wie bereits erwähnt, noch keinerlei Arbeiten vor. In der einschlägigen Litteratur war nichts zu finden als eine kurze Notiz von Böttinger,[4] wonach es ihm gelungen sei, ein Derivat des Gerbstoffs dieser Früchte mit 40 Proz. Acetylgehalt darzustellen. Dieses, ohne weitere experimentelle Daten mitgeteilte Resultat läfst jedoch kaum einen Schlufs auf die Natur des Gerbstoffs zu. Vielleicht hätte man hiernach eine Beziehung des Algarobillagerbstoffs zum Gallusgerbstoff mutmafsen können, da auch von letzterem eine Acetylverbindung mit einem Gehalt von 40,6 Proz. Acetyl bekannt ist. Vorversuche, welche ich mit der Algarobilla anstellte, bestätigten jedoch diese Vermutung in keiner Weise, vielmehr ergab sich dabei für den Algarobillagerbstoff ein von dem Galläpfelgerbstoff durchaus abweichendes Verhalten. Kocht man nämlich den wässerigen Auszug der Algarobillafrüchte mit verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt die Abscheidung reichlicher Mengen einer körnigen, dunkelbraunen Substanz, schüttelt man dann die abfiltrierte, ebenfalls dunkelbraune Flüssigkeit mit Äther aus, so nimmt dieser ein gelbbraun gefärbtes, krystallinisches Spaltungsprodukt auf, das in seinen Reaktionen zwar Ähnlichkeit mit Gallussäure zeigt, jedoch durch seine leichte Löslichkeit in Wasser und sein anscheinend abweichendes Verhalten bei der trockenen Destillation sich von Gallussäure unterscheidet. Die Leichtlöslichkeit der isolierten Verbindung war auch die Ursache,

---

[1] Fresenius Zeitschr. B. 11, p. 365 ff.
[2] Inaug.-Diss. Dorpat 1871.
[3] Fresenius Zeitschr. B. 14, p. 35 ff.
[4] Kopp-Will'scher Jahresber. 1884, p. 1294.

weshalb die Reinigung dieses Spaltungsproduktes durch direktes Umkrystallisieren nicht gelingen wollte. Allerdings stellte es sich in dem weiteren Verlauf der Arbeit heraus, dafs nur die hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen die Ursache dieser Verschiedenheiten waren, welche anscheinend zwischen Gallussäure und jenem Spaltungsprodukte des Algarobillagerbstoffs obwalteten. Es zeigte sich bei diesen Vorversuchen ferner, dass ein grofser Teil des Gerbstoffs, trotz fortgesetzter Behandlung mit Schwefelsäure, der Zersetzung entging, indem der Rückstand, nach dem Abstumpfen der Schwefelsäure mittels Barytwasser, noch reichliche Fällungen mit Leim, Eiweifs und Alkaloiden lieferte.

Unter diesen Umständen schien es mir angezeigt zu sein, zunächst die chemische Natur der Spaltungsprodukte des Algarobillagerbstoffs festzustellen und vor der Hand von einer Reindarstellung desselben abzusehen. Auf der Basis der hierbei erzielten Resultate weiter bauend, habe ich mich dann später bemüht, die Zusammensetzung und die chemische Konstitution des Gerbstoffs selbst zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke mufste zunächst auf die Darstellung gröfserer Mengen der Spaltungsprodukte des Algarobillagerbstoffs Bedacht genommen werden, und wurde dies, wie im nachstehenden erörtert ist, erreicht.

I. Spaltungsprodukte der Algarobillagerbstoffe.

2 kg der grobgepulverten Früchte wurden mit Wasser einige Male ausgekocht, der Rückstand abgepreſst, die vereinigten wässerigen Auszüge auf ca. 8 l eingeengt, dann mit 400 g englischer Schwefelsäure versetzt, und hierauf die Mischung auf freiem Feuer 6 Stunden lang, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit erfolgte eine reichliche Abscheidung von dunkelbraunen, körnigen Massen; letztere trennte ich von der Flüssigkeit durch Kolieren und stellte sie vorläufig zu späterer Verarbeitung zurück.

Das hierbei erzielte braune Filtrat schüttelte ich dagegen mit Äther bis zur Erschöpfung aus und destillierte von den vereinigten Auszügen den Äther im Wasserbade ab. Es hinterblieb hierbei eine braune, in Wasser sehr leicht lösliche, krystallinische Masse von stark saurer Reaktion, deren wässerige Lösung, selbst nach längerem Stehen, keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Dieselbe mufste daher in anderer Weise einer Reinigung unterworfen werden. Aus der von der

Ausschüttelung mit Äther zurückbleibenden braunen, immer noch stark gerbsäurehaltigen Flüssigkeit konnten durch weiteres Kochen und nachfolgendes Ausschütteln mit Äther nur noch Spuren jener krystallinischen Substanz erhalten werden, dagegen wurde eine weitere Abscheidung der bereits erwähnten unlöslichen braunen Massen beobachtet.

a) Gallussäure.

Die beim Ausschütteln des obigen Reaktionsproduktes in den Äther übergegangene, braun gefärbte Säure, deren Gesamtmenge aus 2 kg der Früchte, entsprechend 1000 g wasserlöslichen Rohgerbstoffs, nicht mehr als 90 g betrug, zeigte sich mit vielem Farbstoff und unzersetztem Gerbstoff verunreinigt. Die Reinigung derselben gelang mir nach vielen vergeblichen Versuchen in folgender Weise: Die wässerige Lösung dieses Spaltungsproduktes digerierte ich zunächst mit gut ausgewaschenem, vorher durch Auskochen mit Salzsäure von Eisen und anderen löslichen Bestandteilen völlig befreitem Ton, filtrierte nach einigem Stehen von dem viel Farbstoff zurückhaltenden Ton ab und führte in dem Filtrate eine fraktionierte Fällung mittelst Bleiacetat aus. Der erste kleine Anteil der Fällung war stark gelb gefärbt und enthielt viel gerbsaures Blei. Dieser wurde abfiltriert, im Filtrate dann die Fällung mit Bleiacetat zu Ende geführt, der hierbei erzielte Niederschlag gut ausgewaschen, in Wasser suspendiert und endlich mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das vom Schwefelwasserstoff durch Eindampfen befreite Filtrat mufste nochmals mit Äther ausgeschüttelt werden, um nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein Produkt zu ergeben, welches durch direktes Umkrystallisieren weiter gereinigt werden konnte.

Unter Zuhilfenahme von Tierkohle konnte jetzt durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser eine in völlig weifsen, seidenglänzenden Nadeln anschiefsende Säure erhalten werden, die in dieser Gestalt alle Reaktionen der Gallussäure zeigte.

Aus den Mutterlaugen, welche bei der Reinigung dieser Säure resultierten, krystallisierten bei längerem Stehen farblose, durchsichtige, kurze Säulen in geringer Menge aus, die sich nach Reaktion, Schmelzpunkt und Verhalten als Oxalsäure herausstellten. Letztere Säure konnte wohl kaum durch eine tiefer greifende Zersetzung aus dem Gerbstoff entstanden sein, vielmehr mufste dieselbe in den Algarobillafrüchten fertig gebildet vorhanden und infolgedessen direkt in den Äther übergegangen sein, eine Annahme, die durch die Beobachtung

Hartwich's,[1] welcher bei der mikroskopischen Untersuchung der Algarobillafrüchte Oxalatkrystalle nachwies, bestätigt wird.

Das nach obigen Angaben gewonnene reine Spaltungsprodukt des Algarobillagerbstoffs reduzierte Gold- und Silbersalze, gab mit frisch bereiteter Eisenoxydulsalzlösung keine, mit oxydhaltiger Eisenoxydulsalzlösung hingegen eine blauschwarze Färbung und in konzentrierter Lösung eine blauschwarze Fällung. Mit Pikrinsäure und wenig Ammoniak trat eine bald verschwindende Rotfärbung, mit Cyankaliumlösung ebenfalls eine Rotfärbung ein.

Wurde eine Probe der fraglichen Säure mit der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit erhitzt und die Lösung dann auf ein Uhrglas gegossen, so krystallisierten in dem Mafse, als die Schwefelsäure aus der Atmosphäre Wasser aufnahm, braune, glänzende Nadeln aus, die sich durch die indigblaue Färbung, welche sie beim Zusammenbringen mit Barytwasser annahmen, als Rufigallussäure charakterisieren liefsen. Die Krystallwasserbestimmung von der fraglichen Säure — durch Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht ausgeführt — ergab folgende Zahlen:

I. 0,1622 g Substanz verloren 0,0154 g H_2O.
II. 0,6628 g Substanz verloren 0,0630 g H_2O.

Gefunden H_2O:		Berechnet für
I.	II.	$C_7H_6O_5 + H_2O$:
9,49	9,55	9,58 Proz.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferten von der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Säure:

I. 0,3326 g Substanz = 0,6018 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.
II. 0,3986 g Substanz = 0,7234 g CO_2 und 0,1252 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_6O_5$:
C	49,34	49,49	49,41 Proz.
H	3,52	3,49	3,52 „

Trotz der anscheinenden chemischen Reinheit, des normalen Krystallwassergehaltes und der übereinstimmenden Elementaranalysen war doch bei der aus Algarobilla dargestellten Gallussäure noch ein abweichendes Verhalten in Bezug auf die Löslichkeit gegenüber der gewöhnlichen Gallussäure zu konstatieren. Die aus der Algarobilla isolierte Säure zeigte die auch bei der aus Galläpfeln dargestellten Gallussäure be-

[1] Archiv d. Pharm. 1880, 281.

obachtete Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, in noch weit gröfserem Mafse als letztere, wie folgende, unter genau denselben Verhältnissen, nämlich bei 15° und gleichmäfsigem Umrühren, ausgeführten vergleichenden Löslichkeitsbestimmungen beweisen.

Die Bestimmung ausgeführt:	Löslichkeitsverhältnis für Wasser und wasserfreie Säure aus: Algarobilla	Galläpfeln
nach 24 Stunden	1 : 67,9	1 : 121,8
nach 2 Tagen	1 : 86,6	—
nach 3 Tagen	1 : 109,3	1 : 129
nach 6 Tagen	1 : 128,0	1 : 129

Die zu diesen Bestimmungen angewendeten Säuren beiderlei Ursprungs glichen sich in ihrem Äufseren vollständig: sie bildeten beide feine, seidenglänzende Nadeln. Ob die gelegentlich beobachtete Prismenform der Gallussäure die behauptete leichtere Löslichkeit besitzt, habe ich nicht feststellen können.

Nach diesen Beobachtungen schien es angezeigt zu sein, zu weiterer Identifizierung des aus Algarobilla erhaltenen Spaltungsproduktes mit Gallussäure noch die Überführung desselben in Pyrogallol und in den Äthylester zu realisieren.

Pyrogallol.

Die Sublimation der fraglichen Gallussäure nahm ich in einem weiten, in ein Schwefelsäurebad von 210 bis 215° eintauchenden, oben mit einem Kork verschlossenen Glascylinder vor, in welchen ich bis dicht auf die Oberfläche der zur Sublimation bestimmten Substanz einen langsamen Strom trockenen Kohlensäuregases leitete; ein anderes in den Kork eingesetztes Glasrohr gestattete der Kohlensäure freien Abzug.

Infolge des auf diese Weise verhinderten Luftzutritts kondensierten sich die nach oben getriebenen Dämpfe an den kälteren Stellen des Cylinders in Gestalt von baumartig verzweigten, rein weifsen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 131° lag.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferten:
0,2274 Substanz = 0,4753 g CO_2 und 0,0991 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3(OH)_3$:
C 57,05	57,14 Proz.
H 4,84	4,76 „

Das aus der fraglichen Gallussäure gewonnene Sublimat zeigte auch alle übrigen Reaktionen des Pyrogallols.

Gallussäure-Äthyläther.

Dieser, zuerst von Grimaux[1] und später von Zwenger und Ernst[2] dargestellte, schön krystallisierende Ester der Gallussäure wurde auch von der aus Algarobilla dargestellten Säure nach der von Schiff[3] verbesserten Methode, wie folgt, erhalten: In eine Lösung aus 5 g der fraglichen Säure in 25 g absolutem Alkohol leitete ich einen langsamen Strom trockenen Salzsäuregases bis zur Sättigung ein, dampfte hierauf die erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade bis zur dünnen Sirupkonsistenz ein, setzte dann kalkfreies Baryumkarbonat im Überschufs hinzu und brachte die Masse zur Trockne. Der gut getrocknete und zerriebene Rückstand wurde hierauf mit absolutem Äther ausgezogen, der Äther abgedunstet und der krystallinische Rückstand aus Wasser, unter Zusatz von wenig Tierkohle, umkrystallisiert. Die Krystallisation des Esters wird ganz wesentlich erleichtert, wenn man, wie Zwenger und Ernst angeben, den Ätherrückstand zuvor bei allmählich gesteigerter Temperatur kurze Zeit bis gegen 150° erhitzt.

Die schön glasglänzenden, durchsichtigen, farblosen Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 148°; Ernst und Zwenger fanden ihn bei 150° liegend, während Grimaux ihn bei 158° und Etti bei 141° liegend beobachtet haben. Die Analyse dieses Äthers ergab folgende Daten:

0,5042 des Esters verloren bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0926 Wasser.

Gefunden aq.:	Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5 + 2^1/_2$ aq.:
18,3 Proz.	18,5 Proz.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferten von der bei 100° getrockneten Verbindung 0,2001 Substanz = 0,4022 CO_2 und 0,0898 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5$:
C	54,81 Proz.	54,54 Proz.
H	4,98 „	5,05 „

In Bezug auf seine Reaktionen verhielt sich der aus dem Spaltungsprodukte des Algarobillagerbstoffs dargestellte Ester völlig analog dem bisher bekannten Gallussäure-Äthyläther.

Nach den vorstehenden Beobachtungen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dafs die durch Einwirkung von Schwefel-

[1] J.-B. f. Ch., 1864, 404.
[2] Annalen 159, 27.
[3] Annalen 163, 216.

säure auf Algarobillagerbstoff gebildete Säure mit der Gallussäure identisch ist.

Es war nur noch der Beweis zu führen, dafs die erhaltene Gallussäure thatsächlich ein Spaltungsprodukt des Algarobillagerbstoffs, und nicht etwa in den Früchten bereits präexistierend vorhanden ist; zu diesem Zwecke wurde folgender Versuch angestellt:

200 g der grob gepulverten Algarobillafrüchte wurden im Verdrängungsapparat einige Tage mit reinem Äther extrahiert, von den filtrierten Auszügen der Äther abgezogen und der Destillationsrückstand mit heifsem Wasser aufgenommen.

Nach dem Abkühlen und ruhigem Stehen schieden sich hierdurch zunächst Fett und Harze in einer zusammenhängenden Masse ab. Die hiervon getrennte wässerige klare Flüssigkeit engte ich ein, säuerte sie alsdann mit Schwefelsäure an und schüttelte sie wiederholt mit Äther aus. Dieser Äther hinterliefs beim Abdestillieren nur ganz geringe Mengen (etwa 1 g) gelber nadelförmiger Krystalle, die alle Reaktionen der Gallussäure zeigten, von deren weiterer Reinigung und Untersuchung daher Abstand genommen werden konnte.

Aus diesem Versuche geht somit hervor, dafs auch in den Algarobillafrüchten in der That eine sehr kleine Menge von Gallussäure fertig gebildet vorhanden ist.

Da jedoch diese geringe Menge in keinem Verhältnis steht zu der nach obigen Angaben isolierten Quantität Gallussäure, so ist anzunehmen, dafs letztere erst im wesentlichen als Spaltungsprodukt des Algarobillagerbstoffs aufgetreten ist.

b) Ellagsäure.

War somit die Art des krystallinischen Spaltungsproduktes des Algarobillagerbstoffs aufser Zweifel gesetzt, so galt es nun auch, die Natur der beim Kochen mit Schwefelsäure in grofser Menge erhaltenen braunen, körnigen, in Wasser unlöslichen Massen festzustellen. Das Äufsere derselben liefs Rufigallussäure oder Ellagsäure in stark verunreinigter Form vermuten. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform war die Substanz nicht, oder doch nicht wesentlich löslich, hingegen leicht, und zwar mit rotbrauner Farbe, in Ätzalkalien.

In der mit verdünnter Natronlauge hergestellten Lösung verursachte Salzsäure einen reichlichen hellbraunen Niederschlag, Kohlensäure da-

gegen citronengelbe Fällung von anscheinend ellagsaurem Natron. Dafs in dem fraglichen Produkte thatsächlich Ellagsäure vorlag, wurde durch Reindarstellung und Elementaranalyse in folgender Weise festgestellt:

Ein Teil des fast 1 kg betragenden braunen Spaltungsproduktes wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, in die filtrierte Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, der gelbe Niederschlag gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen, hierauf nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst und wiederum mit Kohlensäure gefällt. Das nach dem Auswaschen resultierende Natronsalz gab beim Lösen in sehr verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure oder Schwefelsäure einen hell ledergelben Niederschlag, der nach sorgfältigem Auswaschen zwischen Fliefspapier getrocknet wurde.

Das auf diese Weise gewonnene, fast weifse, nur wenig ins Lederfarbene spielende, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehende Pulver war sehr schwer löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in Alkalien, und zwar mit intensiv gelber Farbe, die bei Alkaliüberschufs an der Luft in Blutrot überging. Eine geringe Menge der fraglichen Substanz, in Salpetersäure gelöst, gab auf Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure eine blutrote Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser sich besonders charakteristisch rosafarben zeigte. Die wässerige sowie alkoholische Lösung der fraglichen Säure gab mit Eisenchlorid eine dunkelblauviolette Färbung.

Die vorstehenden Reaktionen kennzeichnen jenes zweite Spaltungsprodukt des Algarobillagerbstoffs als Ellagsäure.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden gewogene Mengen der längere Zeit an trockener Luft aufbewahrten Ellagsäure von verschiedenen Darstellungen bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Es verloren bei 100°:

I. 0,4610 Substanz = 0,0570 Wasser.
II. 0,6585 „ = 0,0793 „
III. 0,3444 „ = 0,0394 „
IV. 0,3735 „ = 0,0453 „

Gefunden H_2O:

I.	II.	III.	IV.
12,36	12,04	11,44	12,13

Im Mittel: 11,99 Proz. aq.

Berechnet für $C_{14}H_6O_8 + 2$ aq: 10,65 Proz.

Die so getrocknete Säure verlor auch bei 120° und mehr nichts mehr an Gewicht, und führte die Elementaranalyse zu folgenden Zahlen:

I. 0,3155 g Substanz lieferten 0,6470 g CO_2 und 0,0587 H_2O,
II. 0,3026 g „ „ 0,6175 g CO_2 „ 0,0616 H_2O,
III. 0,3282 g „ „ 0,6674 g CO_2 „ 0,0658 H_2O,
IV. 0,3130 g „ „ 0,6372 g CO_2 „ 0,0628 H_2O.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C	55,90	55,65	55,46	55,52
H	2,06	2,26	2,22	2,23

Im Mittel:		Berechnet für $C_{14}H_6O_8$:
C	55,63	55,60 Proz.
H	2,19	1,99 „

Die hier gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_{14}H_6O_8$. H. Schiff[1] glaubte auf Grund seiner Arbeiten für die Formel $C_{14}H_8O_9$ eintreten zu müssen; diese verlangt jedoch nur 52,5 Proz. Kohlenstoff, hingegen 2,5 Proz. Wasserstoff. Nach Schiff sollte ferner die lufttrockene Ellagsäure der Formel $C_{14}H_8O_9 + H_2O$ bei 100° nur das Krystallwasser verlieren und erst bei 180 bis 200°, unter Verlust eines weiteren Moleküls Wasser, in ein Ellagsäureanhydrid der Formel $C_{14}H_6O_8$ übergehen.

Die von mir erhaltenen Resultate sind jedoch mit dieser Ansicht nicht vereinbar, vielmehr mufs ich für die bei 100° getrocknete Ellagsäure die Formel $C_{14}H_6O_8$ als feststehend annehmen.

Auch die oben angegebenen Krystallwasserbestimmungen unterstützen diese Ansicht insofern, als sie für die Formel $C_{14}H_8O_9 + H_2O$ viel zu hoch ausgefallen sein würden, da letztere Formel nur 5,3 Proz. Krystallwasser verlangt. Die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$ verlangt dagegen 10,6 Proz. Wasser. Es wurden allerdings im Mittel beinahe 12 Proz., also ein Plus von 1,4 Proz. gefunden, dies wird aber durch den Umstand erklärlich, dafs lufttrockene Ellagsäure, wie bekannt, leicht aus der Luft hygroskopisches Wasser aufnimmt, ohne dadurch seine trockene Beschaffenheit einzubüfsen.

Behufs Sicherstellung der Formel der Ellagsäure schien es mir nach obigen Beobachtungen wünschenswert zu sein, auch eine Säure anderer Herkunft zur Analyse zu verwenden. Eine solche wurde aus Gallussäureäthyläther in der von Zwenger und Ernst[2] angegebenen Weise erhalten.

[1] Annalen 170, 75 ff.
[2] Annalen 159, 27 ff.

Reinen, aus Galläpfeln stammenden Gallussäureäthyläther löste ich zu diesem Zwecke in Wasser, versetzte diese Lösung mit etwas Natriumkarbonat und erwärmte einige Zeit im Wasserbade. Es schied sich hierbei die Ellagsäure in reinem Zustande als fahlgelbes Pulver ab, welches, mit heifsem Wasser gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet, direkt zur Untersuchung verwendet werden konnte.

0,2052 g dieser Säure verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht 0,0222 g Wasser.

Gefunden aq:	Berechnet für $C_{14}H_6O_8 + 2$ aq:
10,8	10,6 Proz.

Bei der im Sauerstoffstrome vorgenommenen Elementaranalyse gab die bei 100° getrocknete Säure folgende Werte:

0,1836 g Substanz lieferten 0,3735 g CO_2 und 0,0379 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_6O_8$:
C 55,48	55,60 Proz.
H 2,29	1,99 „

Hiermit war ein weiterer Beweis geliefert, dafs der Ellagsäure im lufttrockenen Zustande die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$, nach dem Trocknen bei 100° dagegen $C_{14}H_6O_8$ zukommt.

c) Zucker.

Unter Berücksichtigung der bisher erlangten Resultate lag die Frage nahe, ob der in den Früchten der Algorabilla enthaltene Gerbstoff, analog dem Tannin der Galläpfel, als ein Glukosid anzusprechen sei oder nicht. Diese Frage würde zu bejahen sein, wenn es gelang in einem Gerbstoffauszuge, der die Anwesenheit freien, das heifst nicht mit Gerbsäure verbundenen Zuckers ausschlofs, die Gegenwart von Zucker nachzuweisen, und zwar in Mengen, welche genügten, um die Existenz eines Glukosids wahrscheinlich zu machen.

Zur Entscheidung dieser Frage verwendete ich einen Algarobillaauszug, welcher mit alkoholhaltigem Äther gewonnen war. 100 g des grob gepulverten Materials wurden zu diesem Behuf im Verdrängungsapparat mit einer Mischung aus 1 Teil absoluten Alkohols und 4 Teilen Äther so lange extrahiert, als noch wesentliche Mengen des Gerbstoffs in Lösung gingen. Die vereinigten, filtrierten ätherischen Auszüge wurden alsdann im Scheidetrichter mit einem Drittel ihres Volums Wasser ausgeschüttelt. Die untere, wässerige der beiden Schichten nahm hierbei die Hauptmenge des Gerbstoffs auf, während die obere

Ätherschicht harzige und färbende Verunreinigungen neben wenig des Gerbstoffs zurückbehielt.

Auch hierbei beobachtete ich jedoch die Abscheidung einer ledergelben, körnig-pulverigen Substanz, welche zum Teil an den Wandungen des Scheidetrichters haftete, zum Teil sich am Grunde desselben ansammelte. Gesammelt und ausgewaschen erwies sich diese Substanz durch ihre Eigenschaften als Ellagsäure.

Die von der Ätherschicht getrennte alkoholisch-wässerige Lösung welche etwa 32 g trockenen Rohgerbstoffs enthielt, wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure bis zu 2 Proz. Säuregehalt versetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde im Kochen erhalten. Die abgekühlte, durch Filtration von ausgeschiedener Ellagsäure befreite Flüssigkeit versetzte ich hierauf so lange mit Bleiessig, als noch eine Fällung entstand, filtrierte von dem hierdurch erzeugten Niederschlage ab, wusch letzteren sorgfältig aus, entbleite die vereinigten Filtrate mittels Schwefelwasserstoff, um schliefslich das farblose Filtrat einzudampfen. Es hinterblieb hierbei wenig mehr als 1 g eines bräunlich-gelb gefärbten, schwach karamelartig riechenden Sirups, welcher auf Fehling'sche Lösung stark reduzierend wirkte und in ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel hervorrief.

Zur Charakterisierung des etwa vorhandenen Zuckers wurde das Verhalten dieses Sirups gegen Phenylhydrazin untersucht. Zu diesem Zwecke wurde, nach der von E. Fischer[1] angegebenen Methode zur Darstellung der Osazone, der dickflüssige Abdampfrückstand mit der doppelten Menge salzsauren Phenylhydracins, der dreifachen Menge essigsauren Natriums und etwa der zwanzigfachen Menge Wassers im Dampfbade erhitzt. Es entstand hierdurch nach 10 Minuten bereits eine Trübung, und nach einer halben Stunde hatten sich gelbe Flocken einer Hydrazinverbindung abgeschieden, die nach einiger Zeit gesammelt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurden. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol konnten jedoch bei der geringen Menge des vorliegenden Hydrazids nur schlecht ausgebildete Kryställchen erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 193° lag.

Ich schritt deshalb zur Verarbeitung weiterer 500 g des Rohmaterials, dabei in der angegebenen Weise verfahrend. Hierbei erhielt ich zwar eine entsprechend gröfsere Menge jenes gelblichen Sirups,

[1] Ber. d. d. chem. Ges., 17, 579 f.

jedoch wider Erwarten keine Spur jener bereits beobachteten Phenylhydrazinverbindung.

Der hier ebenfalls sich bemerkbar machende Karamelgeruch des Sirups liefs mich vermuten, dafs die eventuell vorhandene Zuckerart durch zu lange Einwirkung der Schwefelsäure zersetzt worden sei. Es wurde deshalb bei einem neuen Versuche die mit Schwefelsäure versetzte Gerbstofflösung nur eine halbe Stunde im Dampfbade erhitzt, jedoch ohne hierdurch ein anderes Resultat zu erzielen. Bei einem weiteren Versuche wurde daher darauf Bedacht genommen, die bei den Fällungen frei werdende Essigsäure vor dem Eindampfen zu entfernen, eine Maßnahme, die in der That zu dem gewünschten Ziele führte. Der hierbei eingeschlagene Weg war folgender:

Der mittels alkoholhaltigen Äthers, wie oben beschrieben, erhaltene Gerbstoff wurde in der zwanzigfachen Menge, 2 Proz. Schwefelsäure enthaltenden Wassers gelöst, eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt und die noch warme Flüssigkeit ohne weiteres mit Bleiessig im Überschufs ausgefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Abkühlen und Absetzen abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat sowie die damit vereinigten Waschwässer neutralisierte ich hierauf mit Natriumkarbonat und filtrierte vom ausgeschiedenen Bleikarbonat ab. Die durch Eindampfen konzentrierte, fast farblose Flüssigkeit reduzierte alkalische Kupferlösung, gab mit ammoniakalischer Silberlösung schöne Spiegel und drehte, im mit Tierkohle völlig entfärbten Zustande, die Polarisationsebene nach rechts.

Auch die Reaktion auf Kohlehydrate nach Molisch mittelst α-Naphtol konnte erhalten werden.

Mit dieser Flüssigkeit gelang es nunmehr auch in der bereits beschriebenen Weise ausreichende Mengen eines Osazons zu erhalten, und zwar betrug das Gewicht des aus 100 g des Gerbstoffs erhaltenen Azons fast 2 g.

Hierbei beobachtete ich, dafs das durch Abstumpfen der freien Essigsäure entstandene Natriumacetat die Abscheidung des Osazons insofern begünstigte, als sich dasselbe nicht flockig, sondern direkt in deutlichen feinen Nadeln ausschied. Der entstandene Körper wurde hierauf aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und bildete dann seidenglänzende, gelbe, weiche Nadeln, deren Schmelzpunkt, entsprechend dem des von E. Fischer dargestellten Glukosazons, konstant bei 204 bis 205° lag, bei welcher Temperatur lebhafte Gasentwickelung eintrat.

Entsprechend dem von Fischer erwähnten Verhalten des Phenylglukosazons war es auch hier nötig, den Schmelzversuch möglichst schnell einzuleiten, da sonst niedrigere und zudem schwankende Zahlen gefunden wurden.

Die lufttrockenen Krystalle zeigten, bei 100° getrocknet, keinen Gewichtsverlust, und ergab die mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführte Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,1852 g Substanz gaben 0,4116 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_6H_{10}O_4(N_2.HC_6H_5)_2$:
C	60,12	60,33 Proz.
H	6,25	6,14 „

Die Bestimmung des Stickstoffs wurde nach Kjeldahl ausgeführt, und lieferten:

0,2762 Substanz = 0,04228 N.

Gefunden N:	Berechnet für $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$:
15,31 Proz.	15,6 Proz.

Nach diesen Resultaten konnte kein Zweifel mehr obwalten, dafs der erhaltene Körper thatsächlich Phenylglukosazon war, dafs also in dem Gerbstoff der Algarobilla Zucker, und zwar Traubenzucker, in chemisch gebundener, d. h. glykosidischer Form, vorhanden sein mufste.

Wie E. Fischer festgestellt hat, beträgt die Ausbeute an Glukosazon, trotz des Eintritts zweier Phenylhydrazinreste, meist nicht mehr als die angewendete Menge des Zuckers. In Berücksichtigung dieses Umstandes glaube ich die in dem Algarobillagerbstoff enthaltene glukosidische Zuckermenge zu rund 2 Proz. annehmen zu sollen.

Dieses Resultat konnte an sich nicht zu der Annahme führen, dafs der in den Früchten enthaltene Gerbstoff in toto ein Glukosid sei, wohl aber gestattet dasselbe, in Verbindung mit den übrigen bereits erlangten Resultaten, andere Schlüsse zu ziehen, die ich im folgenden Teile dieser Arbeit näher begründen werde.

II. Reindarstellung des Algarobillagerbstoffs.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergaben sich für den vorliegenden Gerbstoff Eigenschaften, wie sie teils der Gerbsäure der Galläpfel, teils derjenigen der Dividivi und Myrobalanen nach Löwe

zukommen. Nach der einen Seite die beobachtete Spaltung in Gallussäure und Zucker, nach der anderen die Bildung von Ellagsäure.

Die Methoden der Reinigung der Gerbstoffe haben, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, durch Löwe[1] eine wesentliche Vervollkommnung erfahren. Aufser der Anwendung der fraktionierten Fällung mit Bleiacetat, hatte Löwe hierzu die Verwendung von Chlornatrium in Verbindung mit Essigäther, die Dialyse, sowie die Reinigung mittels Äther vorgeschlagen und diese Reinigungsmethoden auch bereits bei den Gerbstoffen der Galläpfel, der Dividivi[2], der Myrobalanen[3] und der Knoppern[4] zur Anwendung gebracht. Da jedoch keine dieser Methoden sich bis jetzt allgemeine Anerkennung verschaffen konnte, so war in dem vorliegenden Falle darauf Bedacht zu nehmen, verschiedene Wege zur Reinigung des Gerbstoffs einzuschlagen, um aus der Übereinstimmung der dabei erzielten analytischen Ergebnisse dann eine gröfsere Beweiskraft für dieselben herzuleiten. Zu diesem Zwecke habe ich für die Reindarstellung des Algarobillagerbstoffs zwei der obigen Methoden, sowie eine dritte, bisher noch nicht beschriebene, zur Anwendung gebracht.

a) Fraktionierte Fällung mit Bleiessig.

Da bei der Extrahierung des Gerbstoffs der Algarobillafrüchte mit alkoholhaltigem Äther und nachfolgendem Ausschütteln mit Wasser, wie oben erwähnt, bereits eine Abscheidung von Ellagsäure beobachtet wurde, so verwendete ich bei den weiteren Versuchen, zur Vermeidung dieses Übelstandes, zum Ausziehen der Algarobillafrüchte nur verdünnten Alkohol. Die grobgepulverten Früchte wurden zu diesem Zweck mit Alkohol von 50 Proz. extrahiert und die filtrierten Auszüge sodann auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines dicken Sirups eingedampft. Der klare, braun gefärbte Sirup rief, in eine gröfsere Menge Wassers eingetragen, eine reichliche Abscheidung von Fett und Harz hervor, Substanzen, die bei einiger Ruhe sich jedoch leicht in Form einer festen, zähen Masse absetzten. In der vom Harz etc. abfiltrierten klaren wässerigen Lösung wurde nun mittels Bleiessig in der Weise eine Fällung vorgenommen, dafs die ersten und letzten Anteile derselben,

[1] Fresenius, Zeitschr. Bd. 11, p. 365 ff.
[2] Ebendaselbst Bd. 14, p. 35 f.
[3] Ebendaselbst Bd. 14, p. 44.
[4] Ebendaselbst Bd. 14, p. 46.

welche die geringen Mengen präexistierender Oxalsäure, resp. Gallussäure enthalten mufsten, verworfen wurden. Die mittlere, die Hauptmenge des Gerbstoffs enthaltende Fällung hingegen wurde gut mit Wasser ausgewaschen.

Aus dem Filtrate jener Bleiniederschläge konnte ich in der bereits beschriebenen Weise Zucker als Glukosazon isolieren, so dafs zu erwarten war, dafs der schliefslich resultierende Gerbstoff frei von Zucker sein werde, eine Annahme, die sich in der Folge auch bestätigte.

Den gut ausgewaschenen, in Wasser suspendierten Bleiniederschlag zersetzte ich hierauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrierte die Gerbstofflösung vom Schwefelblei ab, entfernte den Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure, letztere wiederum durch gelindes Erwärmen und schüttelte hierauf, um etwa noch vorhandene Spuren von Gallussäure zu entfernen, die Flüssigkeit mit Äther wiederholt aus. Um ein möglichst farbstofffreies Präparat zu erhalten, wurde mit der auf diese Weise gewonnenen Gerbstofflösung die Fällung mit Bleiessig und die darauf folgende Zersetzung des durch Auswaschen von Essigsäure völlig befreiten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff noch einmal wiederholt, ebenso auch die schliefsliche Behandlung der von neuem gewonnenen Gerbstofflösung mit Kohlensäure und Äther.

Bei dem Versuch, die hierdurch erzielte reine Gerbstofflösung durch Eindampfen im Wasserbade zu konzentrieren, trat jedoch bald Zersetzung unter Abscheidung von Ellagsäure ein. Da es aber notwendig war, zur Analyse nur ein Präparat zu verwenden, welches ohne jede vorgängige Abscheidung von Ellagsäure in analysierbare trockene Form gebracht worden war, so mufste somit das direkte Eindampfen vermieden werden. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen, bei welchen sich selbst das Eindampfen im Kohlensäurestrom, mit und ohne Anwendung eines Vakuums, als erfolglos erwies, erzielte ich ein unzersetztes Produkt in der Weise, dafs ich die Gerbstofflösung auf Glasplatten strich und dieselbe bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur unter Überleiten eines langsamen Kohlensäurestromes zur Trockne brachte.

Unter Einhaltung dieser Bedingungen resultierten ausreichende Mengen Gerbstoffs in Form hellgelber, leicht abspringender Blättchen, die zerrieben ein citronengelbes, luftbeständiges Pulver darstellten, welches bei allmählich gesteigerter Temperatur sogar bei 100° ohne

jede Zersetzung bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden konnte. Letzteres ging schon daraus hervor, dafs das hierdurch gewonnene Produkt auch dann noch sich in Wasser vollkommen klar auflöste. Dieses bei 100° getrocknete Präparat zog jedoch leicht wieder Feuchtigkeit an, ohne hierdurch sein trockenes Ansehen zu verlieren.

Der auf diese Weise gewonnene Gerbstoff zeigte in seinen Reaktionen grofse Ähnlichkeit mit der Gallusgerbsäure: er gab mit oxydfreien Eisensalzen keine Färbung, mit oxydhaltigen Eisensalzen dagegen je nach der Konzentration der Lösungen eine tief blauschwarze Färbung oder Fällung. In gröfserer Verdünnung trat auf Zusatz des letzteren Reagenzes eine rein blaue Färbung auf, ohne jeden Stich ins Violette. Der gewonnene Gerbstoff fällte ferner Alkaloide, Leim- und Eiweifslösung und reduzierte alkalische Kupferlösung.

Beim Erhitzen in wässeriger Lösung sowohl, als auch mit verdünnter Schwefelsäure zeigte der Algarobillagerbstoff hingegen ein durchaus abweichendes Verhalten von der Gallusgerbsäure, indem er in beiden Fällen reichliche Mengen von Ellagsäure abschied. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, auch bei lange fortgesetzter Behandlung, konnte bei mehreren Versuchen, neben reichlichen Mengen von Ellagsäure, jedoch nie mehr als 8 bis 9 Proz. rohe krystallisierte Gallussäure erhalten werden; Zucker, resp. zuckerartige Substanz, war in dem erhaltenen Präparate nicht mehr nachzuweisen.

Der nach obigen Angaben gewonnene Gerbstoff erwies sich als nicht völlig flüchtig; er hinterliefs zwischen 0,4 und 0,8 Proz. Asche im Mittel von mehreren Bestimmungen 0,5 Proz.

Nach Abzug dieser Asche gaben von dem im Wägeröhrchen bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Gerbstoffe bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome:

I. 0,2796 g Substanz = 0,5044 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.
II. 0,3224 g „ = 0,5902 g CO_2 „ 0,1026 g H_2O.
III. 0,2444 g „ = 0,4458 g CO_2 „ 0,0828 g H_2O.
IV. 0,2766 g „ = 0,5078 g CO_2 „ 0,0868 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	49,20	49,92	49,75	50,05	49,73 Proz.
H	3,76	3,53	3,76	3,48	3,63 „

Die zur Verbrennung verwendeten Substanzen rührten von verschiedenen Darstellungen her.

b) Reinigung des Algarobillagerbstoffs mittels Natriumchlorid und Essigäther.

Die vorstehend beschriebene Methode hatte, wie erwähnt, kein völlig aschefreies Produkt ergeben. Da sich der Verbrennungsrückstand als bleihaltig erwies, mufste ich daher zu anderen Reinigungsmethoden meine Zuflucht nehmen. Ich versuchte zunächst das von Löwe[1] für Gallusgerbsäure vorgeschlagene Reinigungsverfahren mittels Kochsalz und Essigäther.

20 g des bereits mit Blei gereinigten Gerbstoffs wurden zu diesem Behufe in ca. 100 ccm Wasser gelöst, und diese Lösung mit reinem Chlornatrium kalt gesättigt. Die hierbei entstehende flockige Fällung wurde abfiltriert, mit konzentrierter Kochsalzlösung ausgewaschen, dann von neuem in Wasser gelöst, und nochmals mit Kochsalz gefällt. Die nunmehr erhaltene flockige Abscheidung löste ich in wenig Wasser, versetzte diese Lösung mit einem gleichen Volumen konzentrierter Kochsalzlösung und schüttelte das Gemisch mit reinem, völlig säurefreiem Essigäther aus. Von der abgehobenen Essigätherlösung versuchte ich den Äther bei möglichst niedriger Temperatur abzudestillieren, erhielt jedoch trotz aller Vorsicht im Rückstande eine Abscheidung von Ellagsäure, die das Präparat zur Analyse unbrauchbar machte. Zwar gelang es durch Zusatz von einer geringen Menge Wasser zu der Essigätherlösung des Gerbstoffs diese Zersetzung beim Abdestillieren zu umgehen, jedoch war die Ausbeute an Reingerbstoff eine so geringe, dafs ich diese Methode zur Darstellung ausreichender Mengen desselben nicht verwenden konnte, obschon sie Sicherheit für die Reinheit, insbesondere für die Abwesenheit von Gallussäure und Asche in dem damit erzielten Produkte bot.

Der nach obigem Verfahren gewonnene, bei 50° im Kohlensäurestrome auf Glasplatten zur Trockne gebrachte Gerbstoff bildete citronengelbe Blättchen, im zerriebenen Zustande ein hellgelbes Pulver, welches nach dem Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht sich noch in Wasser klar löslich zeigte, von Asche völlig frei war und bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome folgende Zahlen gab:

0,2718 g der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferten 0,4948 CO_2 und 0,0900 H_2O.

Gefunden:

C 49,98 Proz. H 3,67 Proz.

[1] Fresenius Zeitschr., B. 11, p. 365 ff.

c) Reinigung des Algarobillagerbstoffs durch Fällen mit Äther.

Die Aufgabe, einen von anorganischen Bestandteilen und von Gallussäure durchaus freien und dabei möglichst wenig gefärbten Gerbstoff darzustellen, der noch keine Zersetzung unter Abscheidung von Ellagsäure erlitten hatte, wurde nach der im folgenden beschriebenen neuen Methode in zufriedenstellender Weise gelöst.

Der nach Methode a) mit Blei gereinigte, im Kohlensäurestrome bei 50° zur Trockne gebrachte Gerbstoff wurde zu diesem Zwecke in möglichst wenig Alkohol von 96 Proz. gelöst, und zwar waren zur Lösung von 10 g 18 bis 20 ccm Alkohol erforderlich, um eine sirupdicke, klare Lösung zu erhalten. Zu dieser Lösung fügte ich alsdann tropfenweise Äther in einer Menge von 3 bis 4 ccm, bis eine deutliche Fällung zu bemerken war. Mit dieser Fällung waren die Spuren von anorganischen Verunreinigungen völlig niedergerissen, und konnten dieselben daher durch Abfiltrieren mittels Saugpumpe entfernt werden.

Zu der klaren, sirupartigen, braungelben Lösung fügte ich nun auf einmal das 20- bis 30fache Volum Äther, schüttelte die Mischung schnell durch und brachte den in fast weifsen, groben Flocken ausfallenden Gerbstoff rasch auf ein Filter. Nach kurzem Auswaschen mit Äther wurde der Niederschlag entweder direkt auf flache Schalen gebracht und bei 50° getrocknet, oder aber in wenig Wasser gelöst, filtriert und dann die auf Glasplatten gestrichene Lösung unter den erwähnten Vorsichtsmafsregeln zur Trockne gebracht.

Es empfiehlt sich, bei dem Abfiltrieren des Äthers sowohl, als beim Auswaschen möglichst schnell zu operieren, namentlich den Trichter gut zu bedecken, da anderenfalls die gebildeten weifsen Flocken durch Wasseranziehung zusammensintern und infolgedessen schliefslich an den Filterwänden festkleben.

Im getrockneten und zerriebenen Zustande stellte der so erhaltene Gerbstoff ein blafs citronengelbes, luftbeständiges Pulver dar, welches bei 100° ohne Zersetzung bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden konnte und daher auch dann noch in Wasser, ohne Zurücklassung von Ellagsäure, vollkommen klar löslich war.

Die von diesem sich ebenfalls gänzlich aschefrei erweisenden Präparate im Sauerstoffstrome vorgenommene Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0,1746 g Substanz lieferten 0,3190 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
II. 0,3590 g „ „ 0,6506 g CO_2 „ 0,1206 g H_2O.
III. 0,2353 g „ „ 0,4312 g CO_2 „ 0,0763 g H_2O.
IV. 0,3122 g „ „ 0,5718 g CO_2 „ 0,0966 g H_2O.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel:
C	49,82	49,42	49,97	49,94	49,78 Proz.
H	3,33	3,73	3,60	3,43	3,69 „

Auch dieses Präparat lieferte beim Erhitzen der wässerigen Lösung mit Leichtigkeit Ellagsäure und gab beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Ellagsäure noch Gallussäure in der bereits wiederholt beobachteten Menge.

Die Analysen des nach den im vorstehenden beschriebenen Methoden dargestellten Algarobillagerbstoffs hatten zu genügend übereinstimmenden Zahlen geführt: Das Mittel aus allen Bestimmungen beträgt für Kohlenstoff 49,83 Proz. und für Wasserstoff 3,66 Proz. Ein Vergleich dieser Zahlen mit denen, welche für andere Gerbstoffe durch die Elementaranalyse bisher festgestellt waren, konnte mir sichere Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Formel vorläufig nicht geben. Es war jedoch der sichere Schlufs daraus zu ziehen, dafs der vorliegende Gerbstoff, trotz des Auftretens von Gallussäure und Zucker bei der Behandlung mit Schwefelsäure, als Gallusgerbsäure nicht anzusprechen war, eine Thatsache, die auch das sonstige Verhalten des untersuchten Gerbstoffs vermuten liefs. Durch eine Reihe von Untersuchungen ist für den zuckerfreien Gerbstoff der Galläpfel eine prozentische Zusammensetzung von 52,2 Proz. für Kohlenstoff und 3,1 Proz. für Wasserstoff ermittelt worden, während die von dem Algarobillagerbstoff ausgeführten Verbrennungen Zahlen ergeben hatten, die sich in engen Grenzen um das Mittel von 49,8 Proz. C und 3,6 Proz. H bewegten.

Dagegen zeigte der untersuchte Gerbstoff einige Übereinstimmung, insbesondere in Bezug auf die Verbrennungswerte, mit der von Löwe beschriebenen Ellaggengerbsäure.

Löwe hat sowohl aus den Dividivischoten[1], als auch aus den Myrobalanen[2] einen Gerbstoff dargestellt, dem er die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ zuerteilt, und welchem er, im Hinblick auf die Eigenschaft desselben, sich beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Ellagsäure und Wasser zu spalten, den Namen Ellaggengerbsäure beigelegt hat. Die Untersuchung

[1] Fresenius, Zeitschr. Bd. 14, p. 35 f.
[2] Ebenda, Bd. 14, p. 44.

dieses Gerbstoffs aus den Myrobalanen bildet den zweiten Teil der vorliegenden Arbeit.

Die von Löwe für diese Ellaggengerbsäure aufgestellte Formel verlangt 49,7 Proz. Kohlenstoff und 2,95 Proz. Wasserstoff. Die von mir für den Algarobillagerbstoff erhaltenen Zahlen nähern sich somit diesen Werten, umsomehr als das für Wasserstoff gefundene Plus vielleicht durch die beobachtete Hygroskopität der bei 100° getrockneten Gerbsäure erklärt werden könnte.

Was jedoch die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ für den vorliegenden Körper unwahrscheinlich machte, war der Umstand, dafs derselbe bei der Behandlung mit Schwefelsäure neben Ellagsäure stets noch Gallussäure in konstanter Menge lieferte, eine Eigenschaft, für welche obige Formel keine bündige Erklärung zuliefs. Löwe hat zwar seine Ellaggengerbsäure als ein Oxydationsprodukt der Gallussäure resp. Gallusgerbsäure aufgefafst, jedoch unterlassen, diese Ansicht irgendwie experimentell zu unterstützen.

Die gesamten Resultate meiner bisherigen Untersuchungen wiesen darauf hin, in dem vorliegenden Gerbstoff einen komplizierter zusammengesetzten Körper zu suchen, und zwar entweder ein Gemisch, oder eine Verbindung eines Ellagsäurehydrates oder Ellagsäure liefernden Gerbstoffs mit Digallussäure resp. Digallussäureglukosid. Es konnte gegen eine solche Annahme auch nicht der Einwurf gemacht werden, dafs die bei der Zersetzung des Gerbstoffs entstandene Ellagsäure erst aus intermediär gebildeter Gallussäure entstanden sei, da auch die Bildung von Gallussäure die ursprüngliche Anwesenheit von Digallussäure voraussetzt, wofür die bei der Elementaranalyse gefundenen Zahlen jedoch keinen Anhalt boten. Für das Vorhandensein eines Gemisches zweier Gerbsäuren, oder vielleicht einer leicht zersetzbaren Verbindung derselben, sprach insbesondere noch folgender Umstand:

Betrachtet man die Mengenverhältnisse von Gallussäure und Zucker, wie dieselben bei mehreren Operationen übereinstimmend gefunden wurden, so findet man, dafs den 8 Proz. Gallussäure 2 Proz. Zucker gegenüberstehen, beide Verbindungen sich also verhalten wie 4 : 1. Strecker und andere haben aber wiederholt für den glukosidischen Galläpfelgerbstoff einen Zuckergehalt von 20 bis 22 Proz. nachgewiesen, so dafs hieraus schon mit einiger Wahrscheinlichkeit zu schliefsen sein dürfte, dafs die eine der beiden Komponenten des Algarobillagerbstoffs nichts anderes als Digallussäureglukosid ist, während in der anderen eine zuckerfreie

Gerbsäure, die zur Ellagsäure in naher Beziehung steht, zu vermuten ist.

Um für diese Annahme Beweise zu gewinnen, mufste der Versuch gemacht werden, den reinen Algarobillagerbstoff derart zu zerlegen, dafs einesteils ein Gerbstoff resultierte, welcher bei der Zersetzung nur Ellagsäure lieferte, anderenteils ein solcher, der bei der Behandlung mit Säuren nur Gallussäure gab. Eine Bildung von Zucker war bei dem gereinigten Gerbstoff nicht mehr zu erwarten. Weiter mufste darauf Bedacht genommen werden, das Mengenverhältnis dieser beiden Gerbsäuren noch genauer zu ermitteln, um hierdurch die Frage entscheiden zu können, ob eine Verbindung oder nur ein Gemisch derselben vorlag.

Trennung der Gerbsäuren der Algarobilla.

Behufs Trennung der beiden Gerbsäuren versuchte ich zunächst aus dem Algarobillagerbstoff die Digallussäure in reiner Form zu isolieren. Es wurden zu diesem Zwecke 5 g des reinen Algarobillagerbstoffs in Wasser gelöst und diese Lösung, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, längere Zeit im Dampfbade erhitzt. Es bildete sich hierbei alsbald ein Bodensatz von Ellagsäure, der mit der Zeit an Menge zunahm. Dieselbe wurde abfiltriert, das Erhitzen hierauf fortgesetzt und das Abfiltrieren der abermals ausgeschiedenen Ellagsäure öfters wiederholt. Jedoch selbst nach 12tägigem Erhitzen konnte die Zerlegung des Algarobillagerbstoffs nicht als beendet angesehen werden, da sich immer noch geringe Mengen von Ellagsäure bildeten. Ich dampfte deshalb die Lösung zur Trockne ein, zerrieb den Rückstand und setzte ihn längere Zeit einer Temperatur von 120° aus. Beim Auflösen in Wasser hinterblieb auch jetzt noch eine kleine Menge unlöslicher Ellagsäure.

Da auch die öftere Wiederholung dieser Operation nicht zu dem gewünschten Ziele führte, wurde der Versuch unterbrochen, die ausgeschiedene Ellagsäure gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht derselben betrug aus 5 g des Gerbstoffs nicht mehr als 0,97 g. Der zurückgebliebene, dunkelbraun gefärbte Gerbstoff stellte, nachdem er durch Überführung in das Bleisalz, sowie Fällung mit Äther aus konzentrierter alkoholischer Lösung in analysierbare Form gebracht worden war, ein dunkelgelb gefärbtes Pulver dar, das sich in allen seinen Eigenschaften dem ursprünglichen Gerbstoffe ähnlich zeigte,

insbesondere nach wie vor neben Gallussäure auch Ellagsäure bei der Zersetzung mit Schwefelsäure lieferte.

Von dem bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Gerbstoffe gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome:

0,2790 g Substanz = 0,4988 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

Gefunden:

C	49,1 Proz.
H	3,49 „

Es war somit bei obigem Versuche nicht gelungen, den Ellagsäure liefernden Gerbstoff durch Überführung in Ellagsäure vollständig zu zersetzen, da anderenfalls eine wesentliche Erhöhung des Kohlenstoffgehalts für den Restgerbstoff hätte eintreten müssen.

Nach diesem negativen Erfolge blieb nur noch die Möglichkeit übrig, in umgekehrter Richtung die völlige Eliminierung des Gallusgerbstoffs durch Überführung in Gallussäure zu versuchen und letztere dann durch die bekannten Reinigungsmethoden zu entfernen.

Diese Umwandlung des Gallusgerbstoffs wurde in der gewöhnlichen Weise mittels verdünnter Schwefelsäure realisiert. Wenn auch hierbei ein grofser Teil des die Ellagsäure liefernden Gerbstoffs durch gleichzeitige Zersetzung verloren ging, so blieben doch, wie oben bei der Darstellung der Gallussäure bereits konstatiert wurde, noch immerhin reichliche Mengen eines Gerbstoffs zurück, der bei weiterer Behandlung mit Schwefelsäure keine Gallussäure mehr, sondern nur noch Ellagsäure gab.

Die Ausführung dieses Versuchs geschah in folgender Weise: 150 g des in oben beschriebener Weise mit Bleiacetat gereinigten Algarobillagerbstoffs wurden in 3 l Wasser gelöst, diese Flüssigkeit bis zu einem Gehalte von 3 Proz. mit Schwefelsäure versetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers 8 Stunden lang im Kochen erhalten. Nach dem Abkühlen und Absetzen der ausgeschiedenen Ellagsäure filtrierte ich und schüttelte, zur Entfernung der gebildeten Gallussäure, wiederholt mit Äther aus, bis letzterer nach dem Abdestillieren einen Rückstand hinterliefs, in welchem die charakteristischen Nadeln der Gallussäure nicht mehr zu erkennen waren.

Durch nochmaliges zweistündiges Kochen der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit konnte, auch nach weiterem Zusatz von Schwefelsäure, Gallussäure beim Ausschütteln mit Äther nicht mehr erhalten werden.

Zur Entfernung der Schwefelsäure fügte ich nunmehr zu der erwärmten Flüssigkeit Barytwasser hinzu, wobei ich gegen das Ende

hin vorsichtig verfuhr, um einen Überschufs davon zu vermeiden. Von Zeit zu Zeit entnommene Proben der über dem Baryumsulfat stehenden braunen Gerbstofflösung zeigten bei der Prüfung mit Baryumchlorid und Salzsäure leicht das Ende der Reaktion an. Die von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Baryum abfiltrierte braune Gerbstofflösung fällte ich alsdann mit Bleiacetat, filtrierte das ausgeschiedene Bleisalz ab, wusch dieses gut aus, zerlegte es mit Schwefelwasserstoff und brachte die Lösung des freigewordenen Gerbstoffs in der schon früher beschriebenen Weise zur Trockne. Es resultierten auf diese Weise 17 g eines, in zerriebenem Zustande hellgelben, luftbeständigen Gerbstoffs, welcher nach der oben angegebenen Methode durch Fällen mit Äther aus konzentrierter alkoholischer Lösung weiter gereinigt wurde.

Die nach letzterem Verfahren erhaltene Gerbsäure bildete ein hellgelbes, in Wasser leicht und klar lösliches Pulver, welches sich gegen Metalle, Eiweifs, Leim und Alkaloide ganz wie der ursprüngliche Gerbstoff verhielt, beim Erhitzen in wässeriger Lösung auf 100°, sowie auch in trockener Form auf 120°, leicht Ellagsäure abschied, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ebenfalls Ellagsäure, jedoch, zum Unterschiede von dem ursprünglichen Gerbstoff, keine Gallussäure mehr lieferte.

Die Isolierung des die Ellagsäure liefernden Gerbstoffs war somit als gelungen zu betrachten. Die bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Gerbsäure erwies sich als in Wasser vollkommen klar löslich und lieferte bei der Verbrennung folgende Werte:

I. 0,3412 g Substanz gaben 0,6162 g CO_2 und 0,1002 g H_2O.
II. 0,2738 g „ „ 0,4970 g CO_2 „ 0,0868 g H_2O.
III. 0,2402 g „ „ 0,4387 g CO_2 „ 0,0683 g H_2O.
IV. 0,2360 g „ „ 0,4290 g CO_2 „ 0,0684 g H_2O.
V. 0,2802 g „ „ 0,5090 g CO_2 „ 0,0861 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	49,22	49,48	49,81	49,58	49,54 Proz.
H	3,26	3,52	3,15	3,22	3,41 „

Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}$:
C 49,52	49,70 Proz.
H 3,32	2,95 „

Die gefundenen Zahlen stimmten befriedigend mit obiger Formel überein.

Die Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ läfst ferner auch leicht die Beziehung dieser Gerbsäure zur Ellagsäure erkennen, da sie sich von letzterer nur durch ein Plus von zwei Molekülen Wasser unterscheidet. Es ist dies dieselbe Formel, welche Löwe der von ihm aus Dividivi und Myrobalanen dargestellten Ellaggengerbsäure[1] zuerteilte. Löwe hat diese Formel aus analytischen Daten hergeleitet, welche er, wie ich im zweiten Teil dieser Arbeit nachweisen werde, mit einem Gerbstoff erhielt, der bei der Behandlung mit Säuren neben Ellagsäure noch Gallussäure in konstanter Menge lieferte.

Ich glaube deshalb für diesen vorliegenden, aus Algarobilla und später auch aus Myrobalanen, isolierten Gerbstoff den Namen Ellaggengerbsäure mit gröfserem Rechte in Anspruch nehmen zu dürfen, als dies Löwe für eine nicht ganz einheitliche Verbindung gethan hat.

Dafs die vorliegende Gerbsäure neben Ellagsäure nur noch Wasser abspaltete, fand ich indirekt dadurch bestätigt, dafs die durch Erhitzen der wässerigen Lösung teilweis zersetzte und von der gebildeten Ellagsäure abfiltrierte Gerbsäure, nach dem Eintrocknen, bei der Verbrennung noch ähnliche prozentische Zusammensetzung zeigte als vordem.

Es lieferten 0,2752 g Substanz 0,5028 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

Gefunden:

C	49,8 Proz.
H	3,2 „

Nach diesen Resultaten mufs ich als erwiesen ansehen, dafs in den Algarobillafrüchten zwei Gerbstoffe nebeneinander existieren, von denen der eine, welcher in einer Menge von 8 bis 10 Proz. vorhanden ist, nichts anderes als das Glykosid der Gallusgerbsäure, während der andere, in weitaus gröfserer Menge sich vorfindende, eine zuckerfreie Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ ist, für welche ich den Namen Ellaggengerbsäure acceptiere.

Nach diesen Resultaten dürfte es ferner angezeigt erscheinen, auch andere Gerbstoffe, insbesondere die des Thees, der Granatwurzel und des Sumachs, nach dieser Richtung hin zu untersuchen, da die in der Litteratur vorhandenen Angaben darauf hindeuten, dafs man es auch hier nicht nur mit einem, sondern mit Gemischen verschiedener Gerbstoffe zu thun hat.

[1] Fresenius Zeitschr. B. 14, p. 35 f.

Acetylderivat der Ellagengerbsäure.

Von der Darstellung der Bleisalze der Ellaggengerbsäure wurde Abstand genommen, da die Zusammensetzung der Bleiverbindungen der Gerbsäuren im allgemeinen, je nach Konzentration und Temperatur der Fällungsflüssigkeiten, eine sehr verschiedene zu sein pflegt.

Hingegen haben sich die Acetylverbindungen anderer Gerbsäuren, soweit solche dargestellt wurden, als sehr konstant in ihrer Zusammensetzung erwiesen. Es stand zu erwarten, dafs dieses Derivat auch hier geeignetes Material an die Hand geben würde, um weiteren Aufschlufs über die Zusammensetzung und Konstitution der vorliegenden Gerbsäure zu erhalten.

Behufs Darstellung der Acetylellaggengerbsäure verfuhr ich in ähnlicher Weise, in welcher Schiff die Acetylierung der Gallusgerbsäure[1] gelungen war. 5 g der reinen Ellaggengerbsäure wurden zu diesem Zwecke mit etwas Eisessig durchfeuchtet, mit Acetanhydrid im Überschufs übergossen und darauf in einer Druckflasche 2 bis 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in sehr verdünnter Eisenchloridlösung keine Phenolreaktion mehr hervorrief.

Die braungefärbte klare Flüssigkeit gab, in viel kaltes Wasser eingegossen, eine reichliche, fast weifse Fällung, die nach dem Absetzen und Abfiltrieren mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wurde. Das Absetzen kann durch Zufügen einer geringen Menge Natriumacetats sehr gefördert werden.

Die getrocknete Acetylverbindung stellte ein leichtes, grauweifses, vollkommen aschefreies, luftbeständiges Pulver dar, welches in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Essigäther, Aceton hingegen leicht löslich war. Ein Umkrystallisieren aus Alkohol und anderen Lösungsmitteln zeigte sich nicht als ausführbar, da dabei stets Acetylabspaltung beobachtet wurde, dagegen konnte die Verbindung bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Die frisch bereitete verdünnt alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid keine Reaktion, dagegen wurde dieselbe durch Bleiacetat gefällt.

Das bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Acetylderivat wurde im Sauerstoffstrome verbrannt und dabei folgende Werte erhalten:

I. 0,2361 g Substanz gaben 0,4598 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.
II. 0,2306 g „ „ 0,4456 g CO_2 „ 0,0850 g H_2O.
III. 0,1232 g „ „ 0,2363 g CO_2 „ 0,0433 g H_2O.

[1] Annalen, B. 170, p. 64 f.

	Gefunden:			Im Mittel:
	I.	II.	III.	
C	52,41	52,70	52,30	52,47 Proz.
H	4,00	4,09	3,90	3,99 „

Berechnet für $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$:

C 52,55 Proz.

H 3,64 „

Acetylbestimmung in der acetylierten Ellaggengerbsäure.

Die Bestimmung der Acetylgruppen in den Gerbsäurederivaten ist bisher mittels Magnesia oder Bleihydroxyd ausgeführt worden, doch geben diese Methoden infolge der Bildung löslicher basisch essigsaurer Salze erfahrungsgemäfs wenig befriedigende Resultate. Es wurde deshalb eine andere, im nachstehenden beschriebene Methode in Anwendung gebracht, welche bessere Erfolge erwarten liefs.

Die abgewogene Menge, ca. 0,3 bis 0,4 g der bei 100° getrockneten Acetylverbindung, wurde zu diesem Zwecke in einem Kolben mit etwas Wasser übergossen, 1 bis 2 g reines, aus Metall hergestelltes Natriumhydrat zugefügt und die Mischung darauf kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Nach völligem Erkalten wurde mit einem grofsen Überschufs (20 bis 25 ccm) konzentrierter, etwa 80proz. Phosphorsäure vorsichtig unterschichtet und mit Vermeidung des Schüttelns ein doppelt durchbohrter Stopfen aufgesetzt, durch dessen eine Öffnung vermittelst eines bis auf den Boden des Kolbens reichenden Rohres Wasserdampf getrieben werden konnte, während die andere Öffnung durch ein Stutzer'sches Kugelrohr mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung stand. In die Vorlage wurde etwas Wasser gegeben, so dafs das Ende des Kühlrohres eintauchte, und hierauf die Destillation der Essigsäure durch Einleiten von Wasserdampf und schliefslich durch direktes Erhitzen des Kolbens in starkem Dampfstrome durchgeführt.

Der grofse Überschufs von Phosphorsäure erwies sich als vorteilhaft, um auch die letzten Spuren von Essigsäure übertreiben zu können. Zur Bestimmung des Endpunktes der Destillation sind nur empfindliche Indikatoren zu verwenden; am sichersten ist es, die Vorlage schliefslich zu wechseln und den Nachlauf für sich mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge und Phenolphthaleïn zu prüfen. Das Destillat ist ebenfalls mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge und Phenolphthaleïn zu titrieren.

Durch verschiedene Kontrollversuche überzeugte ich mich, dafs bei Destillation von reiner Gerbsäure mit Phosphorsäure in der vorstehend

angegebenen Weise keine Spur einer flüchtigen Säure übergeht, welche die Titerresultate beeinflussen könnte.

Bei den nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen verbrauchten von der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Acetylellaggengerbsäure:

I. 0,3637 g Substanz = 32,7 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.
II. 0,3118 g „ = 27,9 ccm „
III. 0,2969 g „ = 26,2 ccm „

Gefunden C_2H_3O:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$:
38,6	38,4	37,9	39,23 Proz.

In das Molekül der Ellaggengerbsäure waren also 5 Acetylgruppen eingetreten, und ist somit die vorliegende Verbindung als Pentacetylellaggengerbsäure zu bezeichnen.

Konstitution der Ellaggengerbsäure.

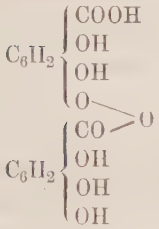
Die bereits erörterten Eigenschaften der Ellaggengerbsäure, insbesondere die Reaktion derselben mit Eisenoxydsalzen, sowie die leichte Umwandlung derselben in Ellagsäure lassen mit Sicherheit den Schlufs ziehen, dafs das Molekül dieser Gerbsäure in seinem inneren Aufbau Ähnlichkeit mit dem der Digallussäure hat, die Ellaggengerbsäure daher, ebenso wie die Gallusgerbsäure, vom Benzol abzuleiten ist. Da nun auf Grund der von Zwenger und Ernst[1] beobachteten Bildung von Ellagsäure aus dem Äthylester der Gallussäure die Existenz zweier Benzolkerne in der Ellagsäure anzunehmen ist, so mufs dies auch bei der sich hiervon nur durch ein Plus von 2 Molekülen Wasser unterscheidenden Ellaggengerbsäure der Fall sein, umsomehr, als letztere mit grofser Leichtigkeit durch Wasserabspaltung in erstere übergeht.

Die Reaktion mit Eisenoxydsalzen liefs bereits vermuten, dafs in dem Molekül der Ellaggengerbsäure Phenolhydroxyle vorhanden sind, eine Vermutung, die, wie oben berichtet, sich durch die Darstellung eines 5fach acetylierten Derivates bestätigte.

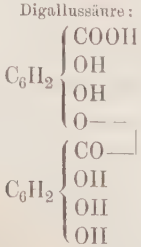
Letztere Beobachtung führt zu der nachstehenden Konstitutionsformel, welche sich an die der Digallussäure anlehnt, sich jedoch in einem wesentlichen Punkte von letzterer unterscheidet und hierdurch zugleich eine Erklärung giebt für das verschiedene Verhalten beider Gerbsäuren bei der Behandlung mit Mineralsäuren.

[1] Annalen 159, 27 ff.

Ellaggengerbsäure:

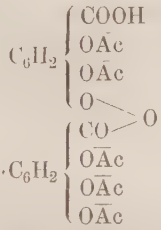


Digallussäure:



Mit vorstehender Formel stehen die für die Ellaggengerbsäure beobachteten Eigenschaften in völligem Einklang. In dem Pentacetylderivat dieser Säure sind die 5 Phenolhydroxyle sämtlich durch den Essigsäurerest vertreten, und hierdurch einesteils eine Erklärung für das Fehlen der Phenolreaktion bei dieser Acetylverbindung, andererseits aber auch für den sauren Charakter derselben gegeben.

Die Formel der Pentacetylellaggengerbsäure wäre somit folgendermafsen zu schreiben:



Die obige Formel der Ellaggengerbsäure giebt durch die festere Bindung der beiden Benzolkerne durch ein Sauerstoffatom auch eine Erklärung dafür, dafs das Molekül der Ellaggengerbsäure nicht analog dem der Digallussäure unter Wasseraufnahme in 2 Moleküle Gallussäure zerfällt, sondern unter Wasserabspaltung in 1 Molekül Ellagsäure übergeführt wird:

$$C_{14}H_{10}O_{10} = C_{14}H_6O_8 + 2H_2O.$$

Zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise die Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls der Ellaggengerbsäure vor sich geht, erschien mir das Studium der Ellagsäure selbst wünschenswert zu sein.

In der schon mehrfach zitierten Arbeit über die Konstitution der Gallusgerbsäure[1] hat Schiff auch die Frage der Struktur der Ellagsäure zu lösen versucht. Es gelang Schiff, die Darstellung eines

[1] Annalen 170, 43 ff.

Acetylderivates der Ellagsäure, dessen Analyse zur Formel eines Tetraacetylellagsäureanhydrids führte. Da jedoch der Formel $C_{14}H_6O_8$ nur zwei Hydroxyle zukommen, so schien es mir angezeigt, die Acytelierung der Ellagsäure zu wiederholen.

Zu diesem Zwecke wurde reine Ellagsäure mit einem Überschufs von Acetanhydrid 2 bis 3 Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Trotz der Unlöslichkeit der Ellagsäure in dem Essigsäureanhydrid gab sich eine Einwirkung des letzteren schon äufserlich dadurch zu erkennen, dafs das in viel Wasser eingetragene Reaktionsprodukt nicht mehr die körnig-pulverige Struktur der Ellagsäure, sondern eine flockige Beschaffenheit zeigte.

Die durch Wasser erhaltene Fällung konnte, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, bei 100° ohne Zersetzung bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden. Die neue Verbindung gab keine Phenolreaktion mehr; sie lieferte bei der Analyse folgende Daten:

I. 0,3082 g Substanz gaben 0,6301 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.
II. 0,2622 g „ „ 0,5368 g CO_2 „ 0,0784 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für die Formel	
	I.	II.	$C_{14}H_2(C_2H_3O)_4O_8$ resp.	$C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_8$:
C	55,75	55,82	56,17	55,93 Proz.
H	3,23	3,32	2,97	3,38 „

Die nach der im vorstehenden beschriebenen Methode von der Acetylellagsäure ausgeführte Acetylbestimmung gab folgende Resultate:

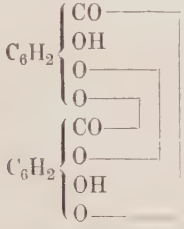
I. 0,3449 g Substanz verbrauchten 29,1 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.
II. 0,3023 g „ „ 25,1 ccm „
III. 0,3750 g „ „ 31,3 ccm „

Gefunden C_2H_3O:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{14}H_2(C_2H_3O)_4O_8$:
36,2	35,7	35,8	36,6 Proz.

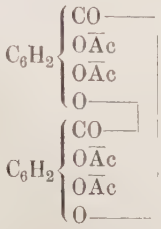
Berechnet für $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_8$ = 36,4 Proz.

Dieser Versuch hatte somit, im Einklang mit den bezüglichen Angaben von Schiff, zu einem vierfach acetylierten Derivate der Ellagsäure, und zwar unter Zugrundelegung der Formel $C_{14}H_6O_8$ geführt. Es würde die Bildung einer Tetraacetylverbindung der Ellagsäure leichter zu erklären sein, wenn man die hydratische Formel derselben, $C_{14}H_8O_9$, zu Grunde legen könnte, doch stehen die von mir, übereinstimmend mit Schiff, gefundenen Zahlen mit der Formel $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_9$ nicht im Einklang, da letztere bei 35,2 Proz. Acetylgehalt und 3,27 Proz. Wasserstoff nur 54,1 Proz. Kohlenstoff verlangen würde.

Schiff giebt eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung damit, dafs sich in der nachstehenden, von ihm für die Ellagsäure acceptierten Formel, die beiden unter sich gebundenen Sauerstoffatome lösen, um zwei Acetyle aufzunehmen:



Ellagsäureanhydrid



Tetraacetylellagsäureanhydrid

Das hierzu notwendige Freiwerden von Sauerstoff glaubt Schiff durch die Bildung von Huminsubstanzen erklären zu dürfen, welche er in dem Filtrate des durch Wasser ausgefällten Acetylderivates beobachtete. Bei meinen Versuchen konnte jedoch die Bildung derartiger Substanzen nicht beobachtet werden.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dafs das Molekül der Ellagsäure bei der Acetylierung eine völlige Umwandlung erleidet, stellte ich, um nach dieser Richtung Aufklärung zu erlangen, folgenden Versuch an:

Das Acetylderivat der Ellagsäure wurde mit Magnesia im Überschufs in Wasser fein zerteilt und einige Zeit gekocht. Bereits in der Kälte nimmt die Mischung eine citronengelbe Farbe an, wie dieselbe das Magnesiasalz der Ellagsäure zeigt. Wurde die Mischung dann nach kurzem Kochen mit Salzsäure übersättigt, so schied sich ein der gewöhnlichen Ellagsäure völlig gleichendes, fahlgelbes Pulver ab, dessen Identität mit Ellagsäure durch die Reaktionen und durch die Analyse festgestellt wurde.

Von dieser aus der Acetylverbindung regenerierten, durch Auswaschen gereinigten Säure verloren bei 100° getrocknet:

0,2079 g Substanz = 0,0215 g Wasser.

Gefunden aq.:	Berechnet für $C_{14}H_6O_8 + 2$ aq.:
10,34 Proz.	10,6 Proz.

Bei der Verbrennung lieferten:

0,1856 g Substanz = 0,3761 g CO_2 und 0,0421 g H_2O.

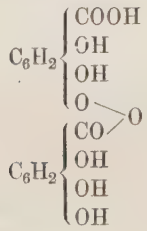
Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_6O_8$:
C 55,26	55,60 Proz.
H 2,52	1,99 Proz.

Es war somit aus dem Acetylderivat unveränderte Ellagsäure wiedergewonnen worden.

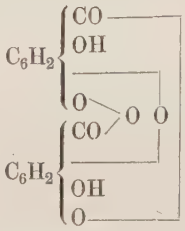
Nimmt man an, dafs der Acetylierung der Ellagsäure die Aufnahme von Wasser, unter Aufhebung der doppelten Bindung durch Sauerstoff, vorausgeht, so müfste man bei der Zersetzung dieser Tetraacetylverbindung mittels Magnesia zu einer um zwei Wasserstoffatome reicheren Säure gelangen.

Obschon obige Verbrennungswerte sich auch auf die Formel $C_{14}H_8O_8$ deuten lassen, welche 55,2 Proz. Kohlenstoff und 2,5 Proz. Wasserstoff verlangt, so kann ich doch die vorliegende Säure nur als gewöhnliche Ellagsäure ansprechen.

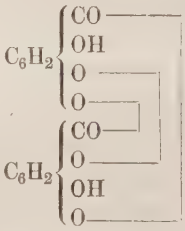
Zieht man die obige Formel der Ellaggengerbsäure in Betracht, so würde sich für die daraus durch Wasserabspaltung entstehende Ellagsäure ungezwungen folgender, von der Schiff'schen Formel etwas abweichender Ausdruck ergeben:



Ellaggengerbsäure.



Ellagsäureanhydrid.



Ellagsäureanhydrid nach Schiff.

Diese Formel würde jedoch, ebensowenig wie die von Schiff, eine einfache Erklärung der Bildung eines Tetraacetylderivates ermöglichen; wenigstens wenn man absieht von dem an sich nicht sehr wahrscheinlichen direkten Ersatze zweier am Benzolkern sitzenden Wasserstoffatome durch Acetyl.

Die endgültige Feststellung der Konstitution der Ellagsäure und der Tetraacetylellagsäure mufs daher einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Immerhin dürfte hierbei die Thatsache, dafs die bei 100° getrocknete Ellagsäure nach der Formel $C_{14}H_6O_8$, und nicht, wie Schiff annimmt, $C_{14}H_8O_9$, zusammengesetzt ist, sowie der glatte Übergang der Ellaggengerbsäure in Ellagsäure in spezielle Erwägung zu ziehen sein.

B. Myrobalanen.

Der Gerbstoff der auch in der Technik verwendeten Myrobalanen ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Während Stenhouse denselben als in seinen Eigenschaften der Gallusgerbsäure ähnlich bezeichnet, haben andere, dieser Ansicht widersprechend, ihn als identisch mit dem Gerbstoff der Dividivifrüchte angesprochen.

Günther[1] hat aus den Myrobalanen ein krystallinisches Spaltungsprodukt erhalten, welches er nach seinen analytischen Resultaten als eine Hydrogallussäure ansprach und daher aus dem Auftreten dieses Spaltungsproduktes einen Schluſs auf die Ähnlichkeit des Myrobalanengerbstoffs mit der Gallusgerbsäure zog. Die von Günther ausgeführten Elementaranalysen lieferten für den Gerbstoff der Myrobalanen allerdings Zahlen, welche der prozentischen Zusammensetzung der Digallussäure nahekommen. Diese Analysen sind jedoch von einer bei 120° getrockneten Substanz ausgeführt, eine Temperatur, wobei der Myrobalanengerbstoff, wie ich wiederholt konstatierte, bereits eine Zersetzung, unter Bildung von Ellagsäure, erleidet.

J. Löwe hat den Gerbstoff der Myrobalanen als identisch mit dem der Dividivi, also mit dem von ihm Ellaggengerbsäure genannten Gerbstoff, angesprochen.

In der Abhandlung von Löwe[2] über die Gerbstoffe der Dividivi und Myrobalanen ist jedoch neben den analytischen Daten nur noch die Bildung gröſserer Mengen von Ellagsäure beim Erhitzen des Myrobalanengerbstoffs unter Luftabschluſs auf 110° in Betracht gezogen, dagegen ist darin nirgends einer Untersuchung auf eventuell als Spaltungsprodukt auftretende Gallussäure Erwähnung gethan. Es muſste eine Prüfung nach dieser Richtung umsomehr vermiſst werden, als nach Löwe's eigener Angabe in dem alkoholischen Auszuge der Früchte Gallussäure präexistierend vorhanden ist. Es lag somit jedenfalls nahe, die Anwesenheit von Gallusgerbsäure auch in den

[1] Inaug.-Diss. Dorpat 1871.
[2] Fresenius Zeitschr. B. 14, p. 35 ff.

Myrobalanen zu vermuten, von der ein kleiner Teil, sei es durch das Trocknen der Früchte, oder vielleicht durch Vorgänge innerhalb des Organismus der lebenden Pflanze, in Gallussäure umgewandelt sein konnte.

Nach den bei der Untersuchung des Gerbstoffs der Algarobilla gemachten Erfahrungen erschien es mir daher angezeigt zu sein, auch die Gerbsäure der Myrobalanen einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Der Gang derselben war bis in die Details genau der gleiche, wie der, welcher bei den Algarobillafrüchten zur Anwendung gelangte; es kann daher im folgenden, um Wiederholung zu vermeiden, auf den ersten Teil dieser Abhandlung verwiesen werden.

I. Spaltungsprodukte der Myrobalanengerbstoffe.

In Bestätigung der Angaben Löwe's konnte zunächst in den Myrobalanen freie Gallussäure nachgewiesen werden. Es gelang durch erschöpfende Extraktion der gepulverten Früchte mit reinem Äther im Verdrängungsapparate Gallussäure in einer Menge von etwa 1 Proz. zu erhalten.

Bei der Behandlung des wässerigen Auszuges der Myrobalanen mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein ganz analoges Verhalten beobachtet, wie bei der Untersuchung der Algarobilla. Auch hier trat reichliche Abscheidung von Ellagsäure auf, die nach der Reinigung durch ihr Äufseres und durch die bekannte Reaktion mit rauchender Salpetersäure identifiziert wurde.

Aus dem zum Ausschütteln des obigen Reaktionsproduktes verwendeten Äther konnte eine erhebliche Menge — aus je 100 g Rohgerbstoff 12 resp. 14 g — einer gelb gefärbten krystallinischen Säure erhalten werden, deren Reinigung, abweichend von dem bei dem entsprechenden Spaltungsprodukte der Algarobilla notwendigen umständlichen Verfahren, durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, unter Zuhilfenahme von Tierkohle, leicht gelang. Es resultierte hierbei eine in feinen, weifsen Nadeln anschiefsende Säure, die sich in allen ihren Reaktionen als Gallussäure kennzeichnete.

Bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet verloren:
0,4632 g der Säure 0,0442 g Wasser.

Gefunden H_2O:	Berechnet für $C_7H_6O_5 + H_2O$:
9,51	9,57 Proz.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferten von der bei 100° getrockneten Säure:

0,3474 g Substanz = 0,6278 g CO_2 und 0,1126 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_6O_5$:
C	49,28	49,41 Proz.
H	3,60	3,52 „

Das erhaltene Spaltungsprodukt ist sonach Gallussäure.

Zur Prüfung des Myrobalanengerbstoffs auf glykosidischen Zucker verfuhr ich in der beim Algarobillagerbstoff angegebenen Weise, unter Verwendung eines alkoholisch-ätherischen Gerbstoffauszuges. Es gelang mir auch hier, die charakteristischen seidenglänzenden, gelben Nadeln des Phenylglukosazons zu erhalten, deren Schmelzpunkt als bei 204 bis 205° liegend bestimmt wurde. Hierbei wurde wiederholt eine etwas reichlichere Ausbeute an Osazon als aus dem Algarobillagerbstoff erhalten, da die Menge desselben rund 3,5 Proz. betrug, was erfahrungsgemäfs einer gleichen Menge Zucker entspricht.

Es erscheint mir bemerkenswert zu sein, dafs auch hier das Mengenverhältnis von Zucker zur gebildeten Gallussäure ebenfalls annähernd gleich 1 : 4 ist, eine Thatsache, welche einesteils für die Beurteilung der Natur des Myrobalanengerbstoffs von Wichtigkeit ist, anderenteils als ein Beweis dafür angesehen werden kann, dafs das Auftreten von Zucker und von Gallussäure in einem ursächlichen Zusammenhange stehen müssen, aus welchem weiter dann die Präexistenz von Gallusgerbsäureglykosid in beiden Rohmaterialien geschlossen werden kann.

II. Reindarstellung des Myrobalanengerbstoffs.

Das Ergebnis der vorstehend berichteten Untersuchung der Spaltungsprodukte des Myrobalanengerbstoffs wies darauf hin, dafs bei diesem Gerbstoff in Bezug auf seine Zusammensetzung dieselben Verhältnisse obwalten, wie bei dem Gerbstoff der Algarobilla. Auch der Myrobalanengerbstoff schien mit Wahrscheinlichkeit nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier Gerbsäuren zu sein. Es war daher angezeigt, diesen Gerbstoff in der gleichen Richtung zu untersuchen, wie den der Algarobilla.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Reindarstellung des Gesamtgerbstoffs in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, vorgenommen. Durch fraktionierte Fällung mit Bleiessig und darauf folgende Fällung des aus dem Bleisalz erhaltenen Gerbstoffs aus konzentriert alkoholischer Lösung mittels Äthers wurde ein asche- und zuckerfreier Gerbstoff in

Gestalt eines gelben, luftbeständigen Pulvers von den gleichen Eigenschaften, wie der aus Algarobilla dargestellte, erhalten.

Dieser bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Gerbstoff zeigte sich noch klar in Wasser löslich, also noch unzersetzt; bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferte er folgende Werte:

I. 0,4911 g Substanz gaben 0,8968 g CO_2 und 0,1608 g H_2O.
II. 0,4062 g „ „ 0,7386 g CO_2 „ 0,1344 g H_2O.

	Gefunden: I.	II.	im Mittel:
C	49,80	49,59	49,69 Proz.
H	3,63	3,67	3,65 „

Beim Erhitzen des Gerbstoffs auf 110 bis 115°, ebenso beim Erhitzen in wässeriger Lösung im Kohlensäurestrome, unter Ausschluſs der Luft, trat Zersetzung unter Abscheidung von Ellagsäure ein. Bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wurde neben reichlichen Mengen von Ellagsäure noch Gallussäure in einer Quantität von etwa 14 Proz. erhalten. Auch hier blieben reichliche Mengen des Gerbstoffs unzersetzt. Zucker konnte in dem Gerbstoff nicht mehr nachgewiesen werden.

III. Trennung der Gerbsäuren der Myrobalanen.

Die Isolierung der Ellaggengerbsäure konnte auch hier in derselben Weise wie bei dem Algarobillagerbstoff durch Zersetzung des Gallusgerbstoffs durch verdünnte Schwefelsäure und schliefsliche Entfernung der entstandenen Gallussäure erreicht werden. Es restierte hierdurch eine Gerbsäure in Form eines gelblichen, luftbeständigen, aschefreien Pulvers, welche in allen ihren Eigenschaften der aus Algarobilla dargestellten Ellaggengerbsäure glich, insbesondere bei der Behandlung mit Schwefelsäure nur Ellagsäure, und keine nachweisbaren Mengen von Gallussäure mehr lieferte. Die Elementaranalyse der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Säure ergab folgende Werte:

I. 0,2816 g Substanz lieferten 0,5118 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.
II. 0,2403 g „ „ 0,4371 g CO_2 „ 0,0725 g H_2O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}$:
C	49,56	49,60	49,70 Proz.
H	3,43	3,35	2,95 „

Auch diese aus Myrobalanen isolierte Ellaggengerbsäure wurde in der bereits beschriebenen Weise acetyliert. Das Aussehen und die

Eigenschaften des hierbei erhaltenen Acetylderivates stimmten völlig mit denen der aus Algarobilla dargestellten Pentacetylellaggengerbsäure überein.

Die nach der früher beschriebenen Methode ausgeführten Acetylbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,5230 g Substanz verbrauchten 47,0 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge.
II. 0,4418 g „ „ 39,4 ccm „

Gefunden C_2H_3O:		Berechnet für
I.	II.	$C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$:
38,64	38,34	39,23 Proz.

Die Verbrennung der bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Verbindung ergab folgende Daten:

I. 0,2268 g Substanz lieferten 0,4362 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.
II. 0,3014 g „ „ 0,5768 g CO_2 „ 0,1030 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_{10}$:
C	52,44	52,19	52,55 Proz.
H	3,82	3,79	3,64 „

Diese Daten bestätigen die Existenz einer fünffach acetylierten Ellaggengerbsäure von obiger Formel.

Die gesamten Resultate der vorgenommenen Untersuchung lassen den sicheren Schlufs ziehen, dafs der in den Myrobalanen enthaltene Gerbstoff der gleiche ist, wie derjenige der Algarobilla, also ein Gemisch zweier Körper, von welchen der eine das leicht zersetzliche Glykosid der Digallussäure, der andere hingegen Ellaggengerbsäure von der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ ist. — Das Mengenverhältnis dieser beiden Gerbstoffe ist jedoch in den Myrobalanen ein etwas anderes, als in der Algarobilla, indem die erstere Droge reichlichere Mengen von Digallussäure, bezüglich von Digallussäureglykosid enthält, als letztere.

Es ist zu vermuten, dafs ähnliche Verhältnisse auch bei dem Gerbstoff der Dividivi obwalten, jedoch mufs die Bestätigung dieser Vermutung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zusammenstellung der Resultate.

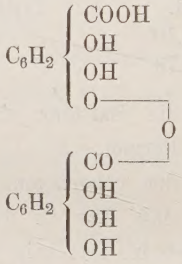
1. Der Gerbstoff der „Algarobilla“ genannten Früchte von *Caesalpinia brevifolia Benth.* ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier Gerbstoffe.

2. Der eine der beiden in der Algarobilla in einer Menge von etwa 8 bis 10 Proz. enthaltene Gerbstoff ist das Glukosid der Gallusgerbsäure und liefert bei der Hydrolyse Gallussäure und Zucker.

3. Der zweite, in weitaus gröfserer Menge in der Algarobilla enthaltene Gerbstoff ist eine zuckerfreie Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$, welche sich leicht in Ellagsäure und Wasser spaltet, und welcher daher der Name Ellaggengerbsäure zukommt. Dieselbe Gerbsäure ist in unreiner Form bereits früher von Löwe aus den Myrobalanen und Dividivifrüchten dargestellt worden.

4. Der als Spaltungsprodukt des Gallusgerbsäureglukosides auftretende Zucker ist Dextrose und liefert mit Phenylhydrazin Glukosazon.

5. In dem Molekül der Ellaggengerbsäure sind fünf durch den Essigsäurerest vertretbare Hydroxyle vorhanden, und kommt ihr in Berücksichtigung der Beziehungen zur Ellagsäure folgende Konstitutionsformel zu:



6. Lufttrockene Ellagsäure verliert, bei 100° getrocknet, 10,6 Proz. Krystallwasser, entsprechend der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$.

7. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Ellagsäure entspricht der Formel $C_{14}H_6O_8$; dieselbe erleidet bei höheren Temperaturen keinen weiteren Gewichtsverlust.

8. Die Ellagsäure liefert bei der Acetylierung, statt des erwarteten Diacetylderivates, ein Tetraacetylderivat, dessen Konstitution, ebenso wie diejenige der Ellagsäure selbst, weiterer Aufklärung bedarf.

9. Der Gerbstoff der Myrobalanen ist ebenfalls ein Gemisch von Gallusgerbsäureglukosid zum kleineren und Ellaggengerbsäure zum wesentlich gröfseren Teile.

10. In den Algarobillafrüchten sowie in den Myrobalanen sind geringe Mengen von Gallussäure präexistierend enthalten; die ersteren enthalten aufserdem noch geringe Mengen von Oxalsäure.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. E. SCHMIDT im pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, die er stets meinen Arbeiten hat zu teil werden lassen.

MARBURG, Februar 1891.